

Plastikwelt

KLAUS MÜLLEN

Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz

Sehr geehrter Herr Präsident, liebe Kolleginnen und Kollegen, meine Damen und Herren,

1. Gelehrsamkeit und Geselligkeit

Ob Auszeichnungen eine Art „Alterserscheinung“ sind oder nicht, lassen Sie mich, die ehrenvolle Carl-Friedrich-Gauß-Medaille im Blick, ein wenig Rückschau halten. Als ich 1984 nach Mainz an die Johannes-Gutenberg-Universität kam, aber nichts von den Menschen dort wusste, habe ich als Einstieg von Carl Zuckmayer „Als wär's ein Stück von mir“ gelesen. Ich erwähne Zuckmayer, weil er seine Biografie in Begegnungen beschreibt. Auch ich möchte Ihnen etwas von Begegnungen erzählen. Denn Wissenschaft ist nicht neutral, ist nicht unpersönlich, sie lebt von Begegnungen. Und wenn ich mich heute für die große Ehre bedanke, dann verbinde ich dies zuerst mit dem Dank an Menschen für Begegnungen und Anregungen.

Da sind meine Lehrer Hans-Otto Hammer am Albertus-Magnus-Gymnasium in Köln, Emanuel Vogel und Harald Günther an der Universität Köln, Fabian Gerson an der Universität Basel und Jean Oth an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, da sind meine Kollegen und Freunde aus der gar nicht schwarzen Kohlenstoff-Welt sowie aus der Welt der Polymere, und da sind eben auch Kollegen und Freunde in Braunschweig.

Ebenfalls Mitte der 80er Jahre, Ihr Neubau war fertig, musste ich mit einer Kommission angereist kommen, um zu schauen, ob Ihre wissenschaftliche Erstausstattung auch vernünftig ausgewählt sei. Seitdem hat es immer auch konkrete wissenschaftliche Kontakte gegeben, damals mit Peter Boldt und Walter Grahn über NLO-Materialien, bis auf den heutigen Tag mit Wolfgang Kowalsky über elektronische Bauelemente und beim Betrieb des Innovation Lab in Heidelberg.

Die engste freundschaftliche Beziehung besteht zu Henning Hopf. Uns verbindet die Freude an π -konjugierten Verbindungen von Kohlenwasserstoffen bis zu großen Graphenmolekülen. Wir haben zu diesen Themen 1995 eine große internationale Tagung in Braunschweig organisiert, wobei Henning Hopf die Hauptlast trug, und er war in seiner akademischen Art mein Vorgänger und Vorbild als Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh).

Alles in allem, in diesen Augenblicken wird mir bewusst, wie sehr wissenschaftliches Leben im Miteinander besteht, von der Forschungsk Kooperation zum Diskurs eines Seminars bis, ja, bis zum Feiern. So wie ich es vom Mitbegründer des Collegium Carolinum und damit auch Ihrer Universität, Abt Jerusalem, gelernt habe: „Gelehrsamkeit und Geselligkeit“.

Wenn ich Ihnen nun einen Dank in wissenschaftlicher Münze bringe, Sie aber von dem Titel überrascht sind, dann bedenken Sie, dass ich mich 1990 als Organiker in die Polymerforschung gewagt habe, seitdem ein Wanderer zwischen diesen Welten geblieben bin, der möglicherweise nichts von beiden richtig versteht.

2. Strukturkonzepte für Makromoleküle

Polymerforschung hat eine sehr praktische Seite, und das stößt auf die Skepsis der Anhänger reiner Lehre, die im Extremfall einen Anwendungsbezug als Irrtum der naturwissenschaftlichen Grundlagenforschung betrachten. Aber noch einmal: warum Plastikwelt? Materialien, die wie keine sonst unsere Zeit dominieren, sind Kunststoffe. Sie werden pauschal auch als Plastik bezeichnet, eine Formulierung, die sich von der Verformbarkeit des Materials ableitet. Es geht um nichts anderes als um Materialien aus synthetischen Makromolekülen oder Polymeren (Polymer = viele Teile). Es sei daran erinnert, dass Polymere auch in der Natur vorkommen: als Materialien, man denke etwa an Birkenpech oder Bernstein, aber auch als die „Stoffe des Lebens“ wie DNA, Eiweiße oder Polysaccharide.

Chemie ist die Kunst, Moleküle herzustellen, ihre Strukturprinzipien zu verstehen und Beziehungen zwischen Molekülstrukturen und Moleküleigenschaften abzuleiten. Übertragen auf Makromoleküle bedeutet das, kleine Moleküle als Wiederholungseinheiten zu Ketten zusammenzufügen. Aber schauen wir uns den Übergang vom Monomer zum Polymer genauer an (Abbildung 1). Das Polyethylen, aus dem Gas Ethylen entstanden, zeigt einen scheinbar einfachen Aufbau, es kann aber bei seiner Synthese auch Verzweigungen bilden, und es ist diese Abweichung von der regulären Kettenstruktur, welche etwa die Härte des Materials massiv beeinflusst. Ähnliches gilt bei der Polymerisation des Propylen; hier ragen Methylgruppen aus der Kette heraus, und es macht einen großen Unterschied für die Eigenschaften, ob diese Methylgruppen auf einer Seite der Kette liegen oder nicht.

Zu einem völlig anderen Polymeraufbau kommen wir, wenn wir das Sechseck Benzol als Wiederholungseinheit von Ketten verwenden, es entsteht ein sogenanntes Poly-para-phenylen (Abbildung 1). Eine Strukturformel für das Benzol vorgeschlagen zu haben, war eine epochemachende Tat von August Kekulé, die genau 150 Jahre zurückliegt. Nun muss man wissen, dass die Elektronen im Sechseck des Benzols innerhalb des Ringes sehr beweglich und deshalb auch innerhalb

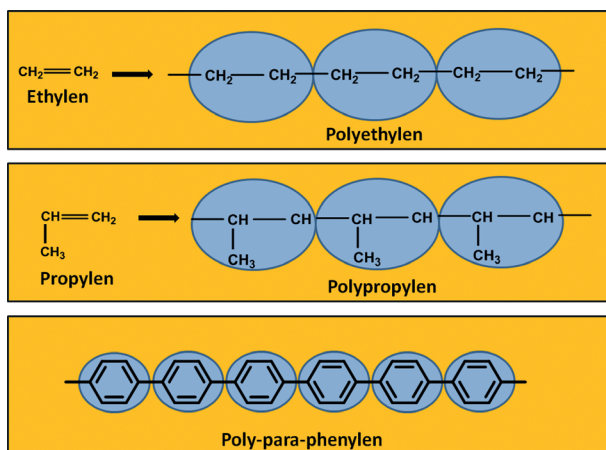


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Struktur von Polymerketten.

der gesamten Polymerkette „delokalisierbar“ sind. Diese Strukturbesonderheit erlaubt es, dem Makromolekül Elektronen hinzuzufügen oder wegzunehmen. Es entstehen dabei elektrische Leiter oder Halbleiter, von deren Bedeutung in der Informations- und Kommunikationstechnologie noch die Rede sein wird. Eine andere Form des Einbaus von Benzolringen in Polymere findet sich in Polycarbonaten (s.u.), auch bekannt unter dem Handelsnamen Makrolon, während im Polystyrol Benzoleinheiten als Seitenketten aus einem Polymerrückgrat herausragen. Benzol kommt aber nicht nur in Polymeren, sondern auch in vielen kleinen Molekülen vor, Aspirin sei als klassisches Beispiel genannt. Schliesslich kann man Benzol-Sechsecke nicht nur zu Ketten aneinanderreihen, sondern auch zu einer zweidimensionalen Honigwabe zusammenfügen, dann entsteht das sogenannte Graphen (Abbildung 2), welches im Gegensatz zu den Ketten mit linearem Aufbau als ein zweidimensionales Polymer zu betrachten ist. Auf dessen Rolle werde ich später noch einmal zurückkommen.

Für die Systematik der Chemie ist neben dem Übergang von eindimensionalen (Ketten) zu zweidimensionalen (Scheiben) Strukturen ebenso wichtig, dass es zwischen dem kleinen Baustein Benzol und dem makroskopischen Graphen als Zwischenglieder kleine Polycyclen gibt, sogenannte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), mit Naphthalin, früher als Mottenkugeln verwendet, als einfachstem Beispiel und dem aus 42 Kohlenstoffen bestehenden Hexagon – hier vereinfacht HBC genannt² – als größerem Verwandten (Abbildung 3). Solche PAKs kommen als kohlenstoffhaltige Bestandteile interstellarer Materie vor, sie haben aber dank Erich Clar als berühmtem Pionier auch eine zentrale Rolle in

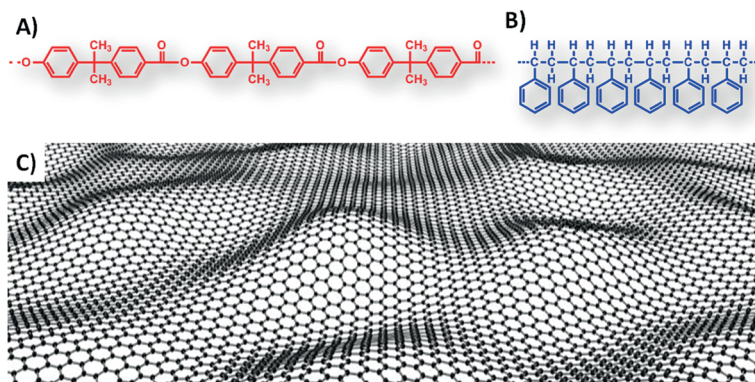


Abbildung 2: Die Strukturvielfalt von Polymeren: A) Polycarbonat; B) Polystyrol; C) Graphen – das 2D-Polymer¹.

der Entwicklung der organischen Chemie gespielt.³ Das hängt wiederum mit der Gegenwart „beweglicher“ Elektronen zusammen, die zu Eigenschaften wie Farbe oder Ladungsspeicherfähigkeit führen.

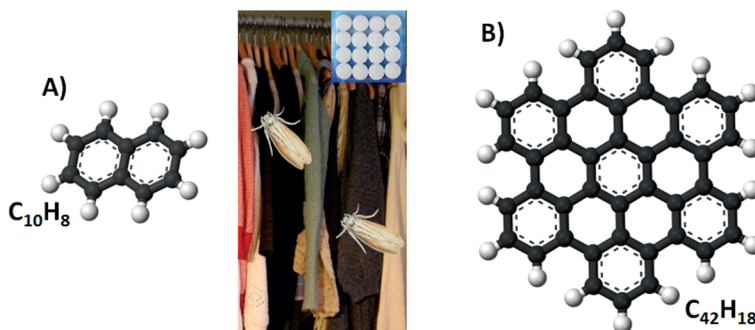


Abbildung 3: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe: A) Naphthalin; B) Hexabenzocoronon (HBC).

3. Plastiktüte und Nanotechnologie

Nachdem wir uns einen Überblick über die Strukturtypen und die Aufbausystematik kleiner und großer Moleküle verschafft haben, lohnt es sich, auf die Methoden der Synthese dieser Moleküle zurückzukommen. Die Synthese von Polyethylen aus dem Ethylengas erfordert, damit sie bei einigermaßen handlichen Bedingun-

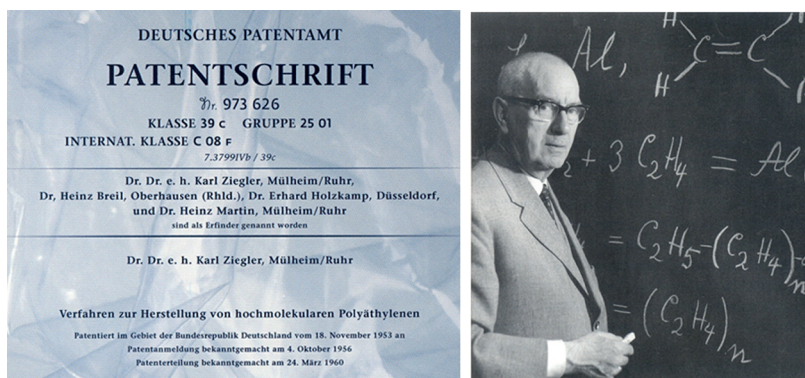


Abbildung 4: Patentschrift von Karl Ziegler für die Herstellung von Polyethylen (1953).

gen (Druck, Temperatur) ablaufen kann. Auf Aluminium- und Titanverbindungen gestützte Katalysatoren wurden in den 50er und 60er Jahren von Karl Ziegler⁴ am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung entwickelt, der dafür auch zusammen mit Giulio Natta den Nobelpreis in Chemie erhielt (Abbildung 4). Inzwischen hat die Forschung neue komplexere Katalysatoren entwickelt,⁵ die eine besonders detaillierte Kontrolle über die Mikrostruktur der Ketten erlaubten. Dazu gehört es, im Polypropylen die Methylgruppen nicht irregulär, sondern in definierter Weise, zur Kette anzuordnen.

Wenn ich betone, dass die Chemie Molekülstrukturen in präziser Weise herstellt und dabei Prozesse verwendet, die in einer Lösung ablaufen, dann müssen wir über diesen Ansatz nun hinausgehen. Viele Materialphänomene, nicht zuletzt mechanische Eigenschaften, sind charakteristisch für den Festkörper und damit von der Packung der Moleküle im Festkörper, siehe das Beispiel des Polypropylens, abhängig. Ähnliches gilt für die elektronisch aktiven Polymere wie Polyphenylen und verwandte Strukturtypen, denn ihre Funktion im elektronischen Bauelement hängt empfindlich von der Packung im dünnen Film ab. Vereinfacht formuliert: was aus einer chemischen Verbindung ein Material macht, ist es, einen definierten makroskopischen Zustand herstellen zu können, und das erfordert die sogenannte Verarbeitung, im Englischen „processing“. Dünne Filme und die supramolekulare Organisation der Polymerketten, aber auch die Phasentrennung von Polymerlegierungen sowie das Auftreten von Grenzflächen sind hier in einem Atemzug zu nennen.

Um Polyethylen verarbeiten zu können, zum Beispiel in einem Extruder, ist es wichtig, die Teilchengröße zu steuern, indem man die Katalysatoren auf feste Träger aufbringt. Nur die Polyethylengranulate, nicht deren Pulver, lassen sich

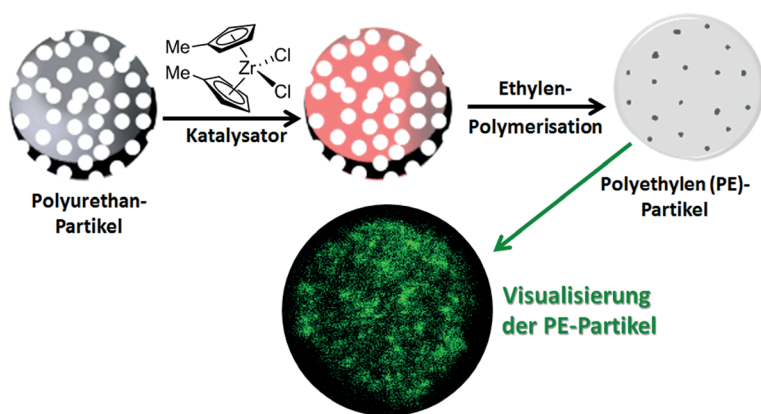


Abbildung 5: Poröse Polyurethan-Mikrosphären als Katalysator-Träger für die Ethylen-Polymerisation.

gut zu Folien, Fasern und dergleichen verarbeiten. Siliciumdioxid ist ein solches Trägermaterial, das polymere Produkt, das Polyolefin, bildet sich dann gleichsam als Replika um den Katalysator-Träger-Komplex. Das nun führt zu einer argen Komplikation, denn am Anfang bildet das polymere Produkt eine „Haut“ um den Katalysator. Die Reaktion kommt zum Erliegen, bis das Katalysator-Träger-Teilchen fragmentiert, um Katalysatorzentren wieder für frisches Monomer zugänglich zu machen. Dieses Problem sind wir angegangen, indem wir nicht anorganische, sondern organische Trägerpartikel verwendet haben. Die Ausgangsverbindung war ein altbekanntes Polymer, nämlich das Polyurethan. Dieses Material begegnet Ihnen in Ihrer Matratze als Schaumstoff, und es ist reizvoll, darauf hinzuweisen, dass man durch die Variation der chemischen Struktur und der Synthesbedingungen die Härte der Matratze einstellen kann. Wir haben nun Polyurethan in Form kleiner Nanokügelchen erzeugt und zusätzlich, so wie bei einem Schaumstoff, in diese Kügelchen Poren „hineingebohrt“. In diese Hohlräume kann der Katalysator eingelagert werden.⁶ Abbildung 5 zeigt dieses Prinzip, erklärt aber auch, warum ein solches Katalysator-Träger-Teilchen in Gegenwart des Olefinmonomers besonders leicht fragmentieren kann. Dass die Fragmentierung wirklich abläuft, ist im unteren Teil optisch sichtbar gemacht. In einer „Konfokalmikroskopie“ wird dem Katalysator-Träger-Teilchen ein Farbstoff zugemischt und dessen weiterer Verbleib an seiner Fluoreszenz verfolgt.

Die Polyolefinsynthese, die formal so einfache Erzeugung langer Ketten, ist also in der Wirklichkeit ein Resultat anspruchsvoller Nanotechnologie, bei der ein komplexes System aus Träger, Katalysator, Monomer und Produktpolymer auf den Fortgang der Reaktion reagieren muss. Die Folge einer solch verfeinerten Synthesetechnik ist, dass das Polyolefin nur wenig teurer ist als der Einsatzstoff,

das Ethylen. Dies wiederum ist Fluch und Segen zugleich und hat den nachlässigen Umgang mit Kunststoffen gefördert, so dass Kunststoffe zum Inbegriff unserer Wegwerfgesellschaft geworden sind. Das ändert nichts daran, dass Kunststoffe, und viele sind Ihnen bereits an Ihren Handelsnamen wie PVC, Styropor, PET oder Teflon bekannt, unverzichtbarer Bestandteil unseres Alltags und unserer Technik geworden sind. Man sollte auch nicht vergessen, dass Kunststoffe bereits wegen ihres geringen Gewichts energieschonend sind. Wenn z. B. Joghurt in Glasgefäßen transportiert wird, dann hat man es mit einem deutlich grösseren Gewichtsanteil der Verpackung zu tun. Sind Kunststoffe aber außer energie- auch ressourcenschonend? Immerhin gewinnen wir Ausgangsmaterialien aus dem Erdöl, und dieses wiederum ist kostbar. Man bedenke aber, dass nur 5% des vorhandenen Erdöls für die Kunststofferzeugung ausgeschleust werden, während der übergroße Anteil zwecks Energiegewinnung verbrannt wird.⁷

Damit soll keineswegs gesagt sein, dass man die Nachteile der Plastikwelt wie die berühmte Vermüllung der Weltmeere verniedlichen dürfe oder dass Recycling keine wichtige Aufgabe sei. Es muss aber auch klar sein, dass die wissenschaftlichen und technischen Voraussetzungen für Recycling längst vorhanden sind. Entscheidend ist also der gesellschaftliche und politische Wille. Ähnliches gilt für die Bioabbaubarkeit. Wir können sehr wohl Plastiktüten aus bioabbaubarem Material herstellen, und wir können Polymere auch aus nachwachsenden Rohstoffen fertigen. Die Frage bleibt aber, was wir dafür bezahlen wollen, und noch ein weiterer Aspekt sei hinzugefügt: Kunststoffe sind Energieträger, ihr Brennwert ist dem der Kohle vergleichbar. Warum also soll Plastikmüll am Ende seines Lebenszyklus nicht auch verbrannt und zur Energieerzeugung genutzt werden?

Wenn wir an Kunststoffmaterialien wie Folien, PET-Flaschen oder Autoteile denken, dann haben wir es mit sogenannten Volumenmaterialien zu tun. Aber schon das Beispiel des Polyurethan-Teilchens hat gezeigt, dass Polymere oft in Form kleiner Teilchen erzeugt werden, wir sprechen von Polymerlatices. Abbildung 6 gibt einen Überblick über die Längenskalen und erklärt, wie klein in unserer Materialwelt „klein“ ist. Gibt man eine Seife, also ein Molekül mit einem wasserfreundlichen Kopf und einem wasserunfreundlichen Schwanz, in Wasser, dann bilden sich Tröpfchen, sogenannte Mizellen, aus, deren Innenraum als Miniaturbehälter für wasserunfreundliche Moleküle wie Styrol dienen kann, welche dann in dieser begrenzenden Geometrie zu Polymeren reagieren können. Ein solches Verfahren, Polymere dispergiert in Wasser zu erzeugen, hat viele Vorteile für die Kontrolle des Prozesses, z. B. für die Ableitung der Reaktionswärme, es bietet aber auch die Möglichkeit, die Polymerteilchen später durch Verfilmung weiterzuverarbeiten.

Dass in der Nanowelt die Größe von Partikeln eine zentrale Rolle spielt, lässt sich an vielen Fällen belegen. So werden sehr oft anorganische Teilchen in polymere Filme eingearbeitet, um mechanische, elektrische, magnetische oder optische Eigenschaften zu verbessern. Es ist aber klar, dass diese Teilchen nicht zu groß

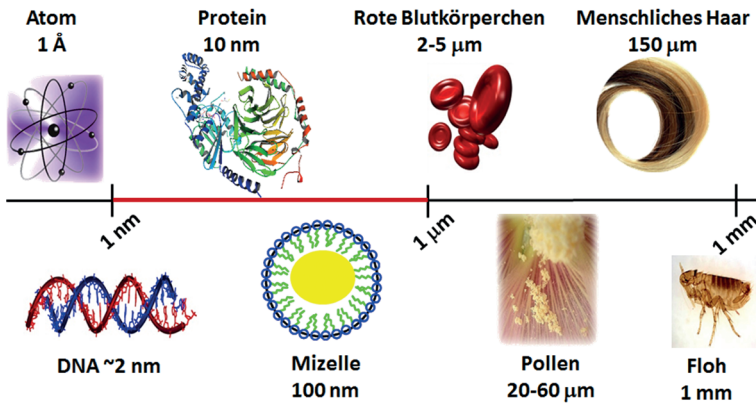


Abbildung 6: Einblick in die Welt des „Kleinen“.

werden dürfen, weil das Licht sonst an ihnen gestreut wird und die Filme eintrüben. Andererseits gibt es nanometergroße Halbleiterpartikel, z.B. Metalloxide, deren Farbe größenabhängig ist. Ein besonders spannender Fall ist schließlich die antibakterielle Ausrüstung von Implantaten. Postoperative Infektionen stellen bekanntermaßen ein arges Problem dar, zugemischte Antibiotika sind nicht langlebig genug, um Entzündungen sicher zu verhindern. Deshalb besteht eine Alternative darin, antibakterielle Silberteilchen in die Materialien zu inkorporieren. Solche Silberteilchen lassen sich erzeugen (Abbildung 7), indem man Silber, das mit einem Lösungsmittel überschichtet ist, durch Laserlicht bestrahlt und dadurch kleine Metallkügelchen „herausschießt“.⁸ Diese Teilchen würden aber sofort wieder zusammenbacken, wenn man sie nicht durch bestimmte Polymere in der Lösung umhüllte, dadurch am Aggregieren hinderte und zugleich in das Implantatmaterial einbaubar machte.

4. Baumartige Makromoleküle als Rezeptoren und Trägersysteme

Kommen wir nun auf die faszinierende Strukturvielfalt von Makromolekülen zurück und die Möglichkeit der Chemie, diese Strukturen auch gezielt herzustellen. Abbildung 8 zeigt das elektronenmikroskopische Bild eines porösen Polyurethan-Teilchens, das wir schon als Katalysatorträger verwendet haben, daneben ein einzelnes Makromolekül, das diesmal aber nicht kettenförmig, sondern dreidimensional ist. Anders als in einer Mizelle, die durch Zusammenlagerung kleiner Moleküle unter der Wirkung schwacher intermolekularer Kräfte zustandekommt, bildet sich das 3D-Makromolekül durch „feste“ Bindungen zwischen den einzelnen Atomen.

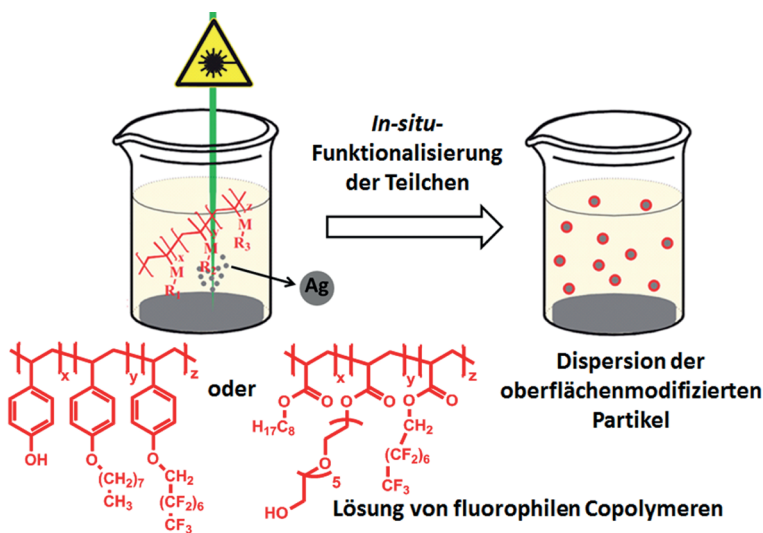
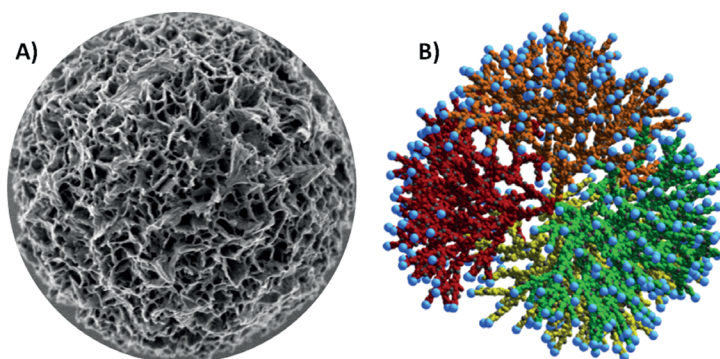


Abbildung 7: Antibakterielle Komposite durch Laserablation.

Abbildung 8: A) Polymerlatex-Teilchen ($\phi = 20\text{--}1000\text{ nm}$); B) Dendrimer – eine unimolekulare Mizelle ($\phi = 2\text{--}50\text{ nm}$).

Der dreidimensionale Aufbau ist durch zunehmende Verzweigung von Ketten möglich, wir sprechen deshalb von einem baumartigen Molekül oder auch Dendrimer (Abbildung 9).

Wichtig ist, dass in einem solchen Dendrimer definierte nanoskopische Hohlräume zustandekommen, die sich für die Aufnahme von kleinen Gastmolekülen eignen.



Abbildung 9: Die Verzweigung eines Dendrimers ist der eines Baumes ähnlich⁹.

Ein besonders faszinierendes Beispiel eines dendrimeren Makromoleküls ist in Abbildung 10 gezeigt.¹⁰

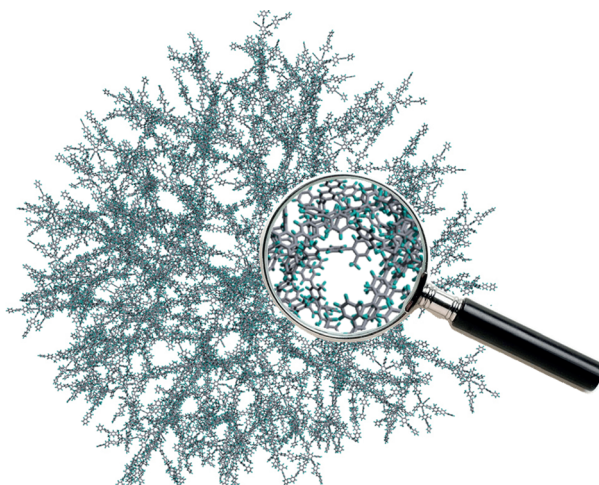


Abbildung 10: Graphische Darstellung eines Polyphenylen-Dendrimers höherer Generation.

Es ist wieder aus Benzol-Sechsecken aufgebaut, die diesmal weder zu Ketten noch zu flächenförmigen Honigwaben, sondern in alle drei Raumrichtungen „polymerisiert“ werden. An dieser Stelle ist es nötig, noch auf ein weiteres Strukturphänomen von Makromolekülen einzugehen. Deren Strukturen werden primär durch die Verknüpfung der kleinen Bausteine bestimmt, aber ebenso durch die räumliche Anordnung. Diese „Stereochemie“ kann sich aber durch Drehung um Atom-Atom-Bindungen verändern. In der Tat können viele Dendrimere, für die wir formal eine sphärische Struktur schreiben, durch solche Drehbewegungen flach wie ein Pfannkuchen werden. Anders ist das im Fall der aus Benzolringen aufgebauten Dendrimere: die Molekülarme können sich nicht beliebig verdrehen und verbiegen, so dass dieses 3D-Molekül formstabil wird. Es ist genau diese Eigenschaft, die für die Nanowissenschaften besondere Konsequenzen hat. Denn ein solches Dendrimer dient nun als Gerüst, in das wir zusätzliche chemische Funktionen wie Katalysatoren, Farbstoffe oder Aminosäuren mit perfekter Ortsdefinition einbauen können. Diese Formstabilität der Dendrimere haben wir ausgenutzt, um eine Rezeptorwirkung für die Sensorik zu erzeugen, wie sie sich etwa bei dem gasanalytischen Nachweis von Sprengstoffen bewährt hat. Hält man einen kleinen Staubsauger über ein Testobjekt und leitet die angesaugte Luft über eine Ultramikrowaage, deren Spitze mit unseren dendritischen Rezeptoren bedeckt ist, so fängt die perfekte Passform des Dendrimerinneren das flüchtige Sprengstoffmolekül ein und erlaubt seinen Nachweis bis hin in den Pikogramm-bereich (Abbildung 11).¹¹

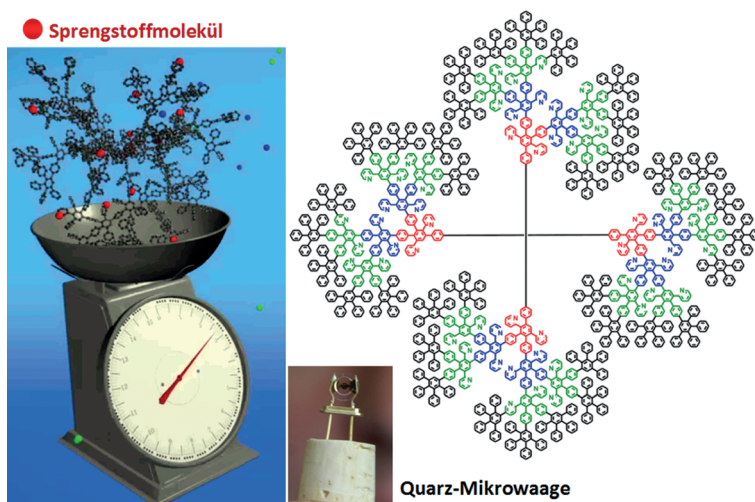


Abbildung 11: Dendritischer Rezeptor für die Sprengstoff-Sensorik.

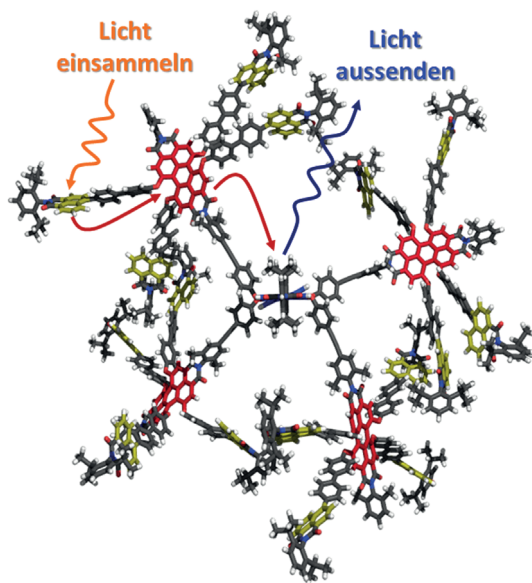


Abbildung 12: Lichtsammelsystem basierend auf einem Multichromophor-Dendrimer.

Zusätzlich zu dem Innenraum kann man unsere Dendrimere auch an der Oberfläche dekorieren. Was mit den Katalysator-Träger-Teilchen begonnen hat und sich mit den makromolekularen Rezeptoren für die Sprengstoffanalytik fortsetzt, findet nun eine weitergehende nanotechnologische Verfeinerung. Wir können (Abbildung 12) auf der Oberfläche Farbstoffmoleküle anbringen, die quasi als Antennen die Lichtenergie einsammeln. Bauen wir zusätzlich Farbstoffmoleküle in das Dendrimerinnere ein, die den Antennen ihre Anregungsenergie abnehmen, dann kann diese Energie nach innen weitergegeben und schliesslich von dort wieder ausgesandt werden.¹² So entstehen komplexe Lichtsammelsysteme, die wir sogar durch Einzelmolekülspektroskopie, also über die Fluoreszenz einzelner (!) Moleküle, nachgewiesen haben. Auf Details der entstehenden Photophysik lässt sich hier nicht eingehen, es ist aber faszinierend, dass wir nun die Wechselwirkung von Materie mit Licht nicht mehr gemittelt über Ensembles von vielen Molekülen, sondern am einzelnen Objekt verfolgen können.¹³

Die Oberflächenfunktionalisierung der Dendrimere kann aber noch in eine andere Richtung zielen. Es leuchtet ein, dass die aus Benzolringen aufgebauten Dendrimere wasserunlöslich sind, sich aber in organischen Lösungsmitteln lösen. Rüstet man die Oberfläche dieser Dendrimere mit wasserfreundlichen, salzartigen Funktionen aus, dann wird das gesamte 3D-Makromolekül wasserlöslich.

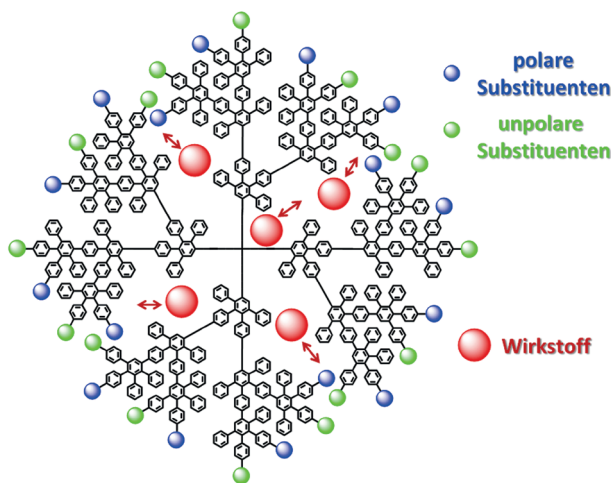


Abbildung 13: Funktionalisierte Dendrimere als Wirkstofftransporter.

Konzentriert man aber die Salzgruppen in kleinen Flecken auf der Oberfläche, dann „frustriert“ man jegliche Molekül-Solvens-Struktur, und die Makromoleküle werden sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln löslich (Abbildung 13).¹⁴ Die bemerkenswerte Folge ist, dass die Dendrimere auch durch die Wände von Zellen treten können. In dieser Hinsicht ähneln die gefleckten Dendrimere den Serumalbuminen, deren 3D-Struktur ebenfalls durch polare und unpolare Flecken ausgezeichnet ist und die in der Tat zur Formulierung von Wirkstoffen, etwa in der Tumorthherapie, eingesetzt werden. Wir haben nun an Endothelzellen festgestellt, dass die „gefleckten“ Dendrimere sogar in der Lage sind, die Blut-Hirn-Schranke zu durchschreiten. Man muss bedenken, dass unser Gehirn gegen den Zustrom fremder Stoffe enorm gut geschützt ist, was natürlich bei einer Therapie mit Medikamenten ein Problem darstellt. Die massgeschneiderten Dendrimere überwinden aber nicht nur die Blut-Hirn-Schranke, sondern sie besitzen auch Hohlräume, um als Vehikel für Wirkstoffe zu dienen.¹⁵ Weil sie zudem eine verschwindende Zelltoxizität aufweisen, bieten sich enorme Möglichkeiten des gezielten Wirkstofftransports, Möglichkeiten, die letztlich aus der verfeinerten Synthese komplexer Makromoleküle resultieren.

Ich habe bisher das Bild der Chemie als einer Wissenschaft gezeichnet, die gestützt auf gesicherte Struktur-Eigenschafts-Beziehungen komplexe Moleküle und Makromoleküle synthetisieren kann, also letzten Endes gewünschte Eigenschaften produziert. Zusätzlich haben wir diese Prinzipien auf die Kontrolle von Festkörper- und Grenzflächeneigenschaften erweitert. Befragt man den Laien,

welche gesellschaftlichen Zukunftsprobleme Innovationen im Bereich von Naturwissenschaft und Technik besonders notwendig machen, dann fallen die Namen der üblichen „Verdächtigen“, nämlich Gesundheit, Energie, Wasser oder Nachhaltigkeit. Ob wir über Energietechnologie, medizinische Diagnostik und Therapie oder über Meerwasserentsalzung reden, man sollte sich verdeutlichen, dass alle diese Prozesse eng an die vorhandenen Stoffe und Materialien geknüpft sind. Ohne stoffliche „materielle“ Innovation lässt sich also unser Lebensstandard nicht sichern. Chemie als die Wissenschaft der Stoffe ist also einerseits Bildungsauftrag und andererseits allgegenwärtige Technologiegrundlage.

5. Materialien für Energietechnologien

Ich wende mich, um diesen Gedanken weiterzuentwickeln, den Energietechnologien zu. Naheliegendes Ziel in einer solchen Entwicklungskette ist die Energieeinsparung, und es ist erstaunlich, eine welch zentrale Rolle Kunststoffe in diesem Umfeld spielen. Auf „leichte“ Verpackungen wurde schon eingegangen, aber in dasselbe Umfeld gehört der Leichtbau. Im Flugzeug- und Automobilbau leichte, aber mechanisch trotzdem stabile Werkstoffe zu benutzen, macht Kunststoffe unverzichtbar. Allerdings müssen diese durch den gleichzeitigen Einbau von Kohlefasern verstärkt werden. Wärmedämmung wiederum verwendet nanoporöse Materialien, weil Luft der beste Isolator ist. Das bereits erwähnte Aufschäumen von Kunststoffen mag trivial erscheinen, stellt aber beträchtliche Herausforderungen an Synthesetechnologie und Verarbeitung.

Gleiches gilt für die beiden anderen Felder der Energietechnologie, nämlich Energieumwandlung und Energiespeicherung. Dies ist nicht der Ort, über die Verwendung fossiler Brennstoffe und die dramatische Erderwärmung zu reden, genauso wenig über die Vor- und Nachteile der Energiewende. Aber die Rolle der Materialien ist klar. Die Faszination der Photovoltaik, also der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie, liegt auf der Hand, wenn man bedenkt, dass das während einer Stunde auf die Erde einfallende Sonnenlicht, könnte man es komplett nutzen, den Jahresenergiebedarf der Weltbevölkerung decken würde. Auf die Stoffe, die das Licht einsammeln und dessen Anregungsenergie in elektrische Ladungen umwandeln, wird weiter unten einzugehen sein. Es ist aber hinzuzufügen, dass Windräder ohne die Materialien des Leichtbaus nicht funktionstüchtig wären. Betrachten wir, um die Rolle der Materialien noch aus einem anderen Blickwinkel zu beleuchten, die Brennstoffzelle. Eine Brennstoffzelle soll Wasserstoff und Sauerstoff in kontrollierter Form zur Reaktion bringen und die dabei freiwerdende Energie für Antriebe zu nutzen. Die Propagandisten der sogenannten Elektromobilität sagen uns aber nicht, woher wir den Wasserstoff beziehen, wie wir ihn speichern und wie wir die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff wirklich bewerkstelligen. Dazu braucht es Katalysatoren. Üblicherweise wird Platin verwendet, aber unsere Welt besitzt nicht genügend

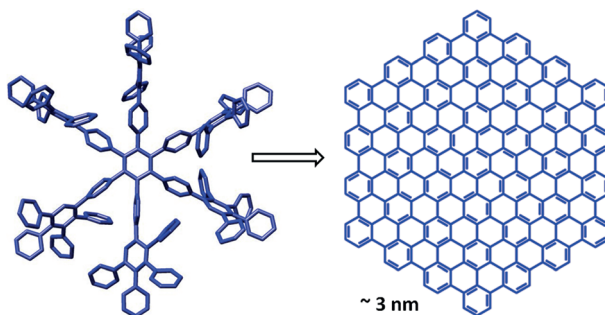


Abbildung 14: Vom dendritischen Polyphenyl zum polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff mit 222 Kohlenstoffatomen.

Platin, um wachsende Zahlen von Automobilen mit Brennstoffzellen antreiben zu können. An dieser Stelle komme ich auf Graphene zurück, also 2D-Polymere aus Netzwerken von Benzolringen, die den Honigwaben ähneln. Graphen ist, wie schon erklärt, ein zweidimensionaler Ausschnitt, also eine einzelne Scheibe aus dem Graphitgitter. Graphen hat faszinierende elektronische Eigenschaften. Die Fähigkeit von Materialien, Ladungen über große Bereiche zu transportieren, haben wir schon bei den aus Benzol aufgebauten Ketten kennengelernt. Im Graphen kann nun ein solcher Ladungstransport mit besonders hoher Mobilität erfolgen. Diese elektronischen Eigenschaften wurden erstmals von Andre Geim und Konstantin Novoselov beschrieben, die dafür im Jahre 2010 den Nobelpreis für Physik erhielten. Sie gewannen ihr Graphenmaterial in kleinsten Mengen durch Abpellen aus Graphit mit Hilfe eines Klebebandes. Auch wenn dieses Verfahren für physikalische Messungen ausreicht, wird es keineswegs die Grundlage für neue Technologien auf Basis von Graphen sein. Das wiederum wirft die Frage nach der Graphensynthese auf. Man kann Graphen, besser als durch mechanisches Abpellen mit Klebestreifen, auch aus dem Graphitgitter herauslösen, wenn man in einem elektrochemischen Verfahren eine Spannung anlegt.¹⁶ Man würde in diesen Fällen von einer „top-down-Technik“ sprechen, weil man vom makroskopischen Material ausgeht. Umgekehrt kann man Graphen durch „Zusammenfügen“ der Benzol-Sechsringe synthetisieren. Wir würden dann von einem „bottom-up-Verfahren“ reden. Zwischenglied zwischen dem Benzol und der makroskopischen Graphenfläche sind, wie eingangs erwähnt, die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs).¹⁷ Das von uns eingeführte Verfahren, PAKs, also gewissermaßen nanometergroße Modellgraphene, sowie ausgedehnte Graphene zu synthetisieren, beruht darauf, dendritische (verzweigte) Benzolpolymere zu planarisieren.¹⁸ Diese Einebnung geschieht dadurch, dass man den Sechsringen ihre anhaftenden Wasserstoffe wegnimmt und sie in die Honigwabenstruktur „kondensiert“ (Abbildung 14).

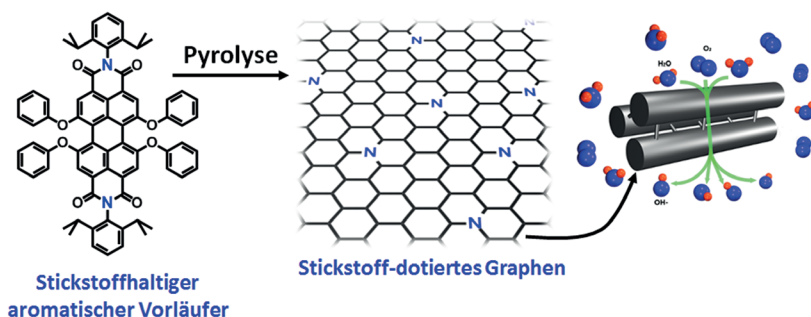


Abbildung 15: Stickstoff-dotiertes Graphen als metallfreier Katalysator für die Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen.

Nach diesem Exkurs in die chemische Synthese von Graphenen komme ich zurück auf den Katalysator der Sauerstoffreduktion. Theoretische Voraussagen ließen erwarten, dass Graphene, in denen einzelne Kohlenstoffatome durch Stickstoffe ersetzt sind, ebenso katalytisch wirksam sind, und genau das konnten wir beweisen. Aber wiederum, wie erzeugt man stickstoffdotierte Graphene? Die Lösung dieser Frage ist bezeichnend für das komplexe Instrumentarium der Chemie. Man kann Graphit erst oxidieren, es dadurch in dispergierbare Sauerstoffderivate von Graphen überführen und anschließend diese oxidierte Form in Gegenwart von stickstoffhaltigen Verbindungen zwecks Stickstoffeinbaus einer thermischen Behandlung unterziehen. Alternativ kann man Graphenschichten auf Metalloberflächen durch Abscheidung kleiner Kohlenstofffragmente aus der Gasphase erzeugen, und man kann stickstoffhaltige organische Verbindungen unter gleichzeitiger Kontrolle der notwendigen Porosität einer Pyrolyse unterwerfen. Abbildung 15 zeigt, dass aus einem industriell verwendeten Farbstoff auf diese Weise ein nützlicher Katalysator für die Sauerstoffreduktion entsteht, ein Katalysator, der, wie elektrochemisch bewiesen werden kann, dem Platin sogar überlegen ist.¹⁹

Nun wird dem Synthesechemiker, der an die präzise Kontrolle seiner Verfahren und der resultierenden Molekülstrukturen gewöhnt ist, angesichts solch eines „Koch- und Back-Prozesses“ Unwohlsein beschleichen: er weiß nicht, welche Umlagerungsprozesse tatsächlich erfolgen, welchen Bindungszustand die Stickstoffzentren haben und warum das resultierende Material katalytisch wirksam ist. Es sei deshalb zu seiner Beruhigung hinzugefügt, dass wir auch Makromoleküle perfekt definierter Struktur unter Einbau von Stickstoffen in die Peripherie der Moleküle synthetisiert haben und in der Folge auch die Wirkungsweise der Katalyse verstehen können. Allerdings kann man aus diesem

Beispiel der Katalyse der Sauerstoffreduktion eine wichtige Lehre zu ziehen. Man muss den Syntheseaufwand und die zu erzielende materialwissenschaftliche Funktion in Einklang bringen, nicht alle Materialien erfordern vielstufige Synthesen. Schließlich ist die Effizienz der Materialerzeugung mit entscheidend dafür, ob sich eine nützliche Funktion auch in einer Anwendung bzw. am Markt durchsetzt. Es ist deshalb lohnend, noch einmal auf das zentrale Konzept der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zurückzukommen. Die Optimierung des Katalysatormaterials geschieht hier durch den Einbau von Stickstoffzentren. Man kann aber auch zu einer komplexeren Struktur fortschreiten, einem sogenannten Hybridmaterial, in dem neben stickstoffhaltigen Graphenen billige Metalle, z.B. Eisenoxide vorkommen, so dass die katalytisch aktiven Stellen aus Stickstoff-Eisen-Zentren bestehen.

Energie, wie auch immer wir sie umwandeln, fällt nicht immer da an, wo sie benötigt wird, was die Frage nach der Energiespeicherung aufwirft. Jedermann geläufig ist ein Speicherkraftwerk: man pumpt Wasser in ein höheres Niveau und wandelt später die so gespeicherte potentielle Energie wieder in elektrische Energie um. Eine Batterie, Sinnbild der elektrischen Energiespeicherung, vollzieht im Grunde nichts anderes. Während, wie schon erwähnt, Batterien für mobile Anwendungen, also wiederum etwa im Automobilbau, unverzichtbar sind, sind sie für die Speicherung größerer Energiemengen nicht geeignet. Hier ist der einzige Weg die Speicherung in Form von energiereichen chemischen Stoffen wie Wasserstoff oder Methanol. Es ist überflüssig zu sagen, dass eine solche chemische Energiekonversion nur auf Basis einer hoch entwickelten Katalysatorchemie möglich ist. Was aber die Batterietechnologie angeht, so setzt sich z. B. eine Lithiumionenbatterie aus einer Sequenz unterschiedlicher Komponenten zusammen, von denen hier die Kathode und Anode betrachtet seien, zwischen denen Ladungen hin und her „gepumpt“ werden. Aus elektrochemischer Sicht stellen sich also die Fragen, wie effizient die Elektrodenmaterialien Ladung speichern und wie schnell die so gespeicherte Energie abfließen kann. Es gibt eine ganze Reihe von Konzepten, die wiederum mit der elektronischen Struktur der Speichermaterialien, aber eben auch mit ihrer Anordnung im Festkörper zusammenhängen. Superkondensatoren, „Batterien“ für das besonders schnelle Be- und Entladen, haben wir in Form weniger Multilagengraphenen gebaut, wobei die Lithiumionen besonders rasch von der Seite in die Zwischenräume der Schichten einströmen können.²⁰ Wir haben allerdings auch gelernt, dass hinsichtlich der Ladungsspeicherkapazität anorganische Materialien wie Silizium oder Metalloxide den Kohlenstoffmaterialien deutlich überlegen sind. Allerdings haben jene Materialien bei allen elektronischen Vorteilen den morphologischen Nachteil, beim Ein- und Auslagern der Ionen nicht stabil zu bleiben. Das wiederum lässt sich beheben, indem man hybride Materialien erzeugt, in denen Graphenschichten die anorganischen Teilchen umhüllen – wir sprechen von Kern-Schale-Nanoteilchen – und ihnen dadurch Halt geben.²¹

6. Plastik und Elektronik

Wenn wir auf die bisher behandelten Materialstrukturen zurückblicken, dann sind Kohlenstoffatome ihre wichtigsten Bestandteile. Das Element Kohlenstoff zeichnet sich durch eine enorme Vielfalt von Bindungsmöglichkeiten aus, die zu einem eigenen Zweig der Chemie, der Organischen Chemie, geführt haben. Als Teil von Molekülen, vielfach mit Wasserstoff als zusätzlichem Bindungspartner, ist uns Kohlenstoff schon im Polyethylen begegnet, das Plastikmolekül ist also letztlich eine Kette aus Kohlenstoffatomen, oder im Benzolring, einem Sechseck aus Kohlenstoffen, und schließlich im Graphen, einem Gitter aus vielen Kohlenstoff-Sechsecken. Eine besonders faszinierendes Charakteristikum von solchen kohlenstoffreichen Molekülen sind, wie schon beschrieben, bewegliche „delokalisierte“ Elektronen, denn das qualifiziert diese Strukturen zum Transport von Ladungen wie in metallischen Leitern oder Halbleitern. Während der bei weitem wichtigste Halbleiter das anorganische Material Silicium ist, gibt es auch eine Vielzahl kleiner organischer Moleküle und kohlenstoffreicher Makromoleküle, die Halbleitercharakteristika besitzen.

Dies führt uns zurück auf ein wichtiges elektronisches Bauelement, die sogenannte Solarzelle (Abbildung 16A). Unter den vielen Möglichkeiten, eine solche zu realisieren, greifen wir einen besonderen Fall heraus: eine ladungsreiche (Donor D) und eine ladungsarme (Akzeptor A) organische Verbindung sind gleichzeitig in einen dünnen Film eingearbeitet, und Licht bewirkt eine Elektronenübertragung vom Donor in den Akzeptor.²² Die entstehenden positiven und negativen Ladungen bewegen sich zu ihren Elektroden, und es kommt zum Aufbau einer Spannung. Moleküle elektronenreich bzw. elektronenarm zu machen, das ist durchaus Teil des Handwerkszeuges der organischen Chemie. Ein Elektronendonator D entsteht z.B. dadurch, dass man vom Benzol zum Thiophen übergeht, einem Fünfring, der aus vier Kohlenstoffen und einem Schwefelatom aufgebaut ist. Die Ladungstrennung, wenn man so will, der Zerfall des elektronisch angeregten Zustandes in ein Paar von positiven und negativen Ladungen, erfolgt an der Grenzfläche zwischen D und A. Danach brauchen die Ladungen einen möglichst ungestörten Wanderungsweg, um entlang von Donoren- bzw. Akzeptoren zu ihren Elektroden zu gelangen. Wiederum ist also die Packung im Festkörper genauso wichtig wie die molekulare Struktur.

Unter den elektronischen und optoelektronischen Bauelementen nehmen die Leuchtdioden (LEDs) einen zunehmend wichtigen Platz ein (Abbildung 16B). Ihre Funktion ist auch dem Laien leicht dadurch zu erklären, dass man die Wirkungsweise der Solarzelle „auf den Kopf stellt“. Man injiziert nämlich durch zwei Elektroden positive und negative Ladungen in einen dazwischen liegenden Film. Die Ladungen treffen sich in dem Material, rekombinieren und senden ihre Überschussenergie in Form von Licht aus. Wie in jedem Bauelement ist die Effizienz eine zentrale Frage. In der Solarzelle wollen wir Photonen möglichst effizient in

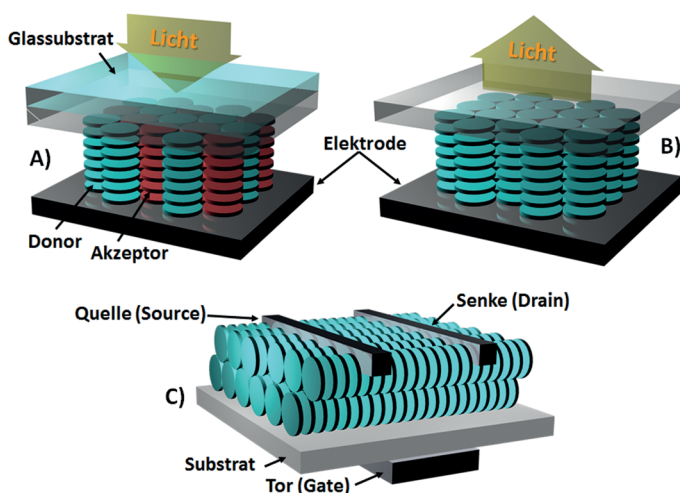


Abbildung 16: Elektronische Bauelemente auf Polymerbasis; A) organische Solarzelle; B) organische Leuchtdiode; C) organischer Feldeffekttransistor.

Ladungen, in der lichtemittierenden Diode Ladungen möglichst effizient in Licht umwandeln. Aber auch in einer LED geht es um die Funktionskontrolle durch gezielte Einstellung der molekularen und supramolekularen Struktur. Schließlich wollen wir Licht einer bestimmten Wellenlänge (Farbe) für die Leuchtanzeige erzeugen, und das, so haben wir gesehen, lässt sich über die Struktur der Emittermoleküle präzise bestimmen.²³

Ein Überblick über die elektronischen Bauelemente wäre nicht vollständig, ohne auf Feldeffekttransistoren (FETs) einzugehen, die letztenendes als durch ein elektrisches Feld betriebener Schalter zu betrachten sind (Abbildung 16C).²⁴ Mittels zweier Elektroden wird in eine Halbleiterschicht Ladung injiziert, und dieser Strom wird dann durch das Feld einer weiteren Elektrode gesteuert. Es leuchtet ein, dass man Schalter möglichst schnell „umlegen“ möchte, und dafür ist die Beweglichkeit der Ladungen im Film von zentraler Bedeutung. Diese Mobilität wiederum hängt empfindlich von der Art der Packung der Moleküle im Festkörper ab, so dass die Ladungen möglichst rasch zwischen den Molekülen hüpfen können. Erneut sieht sich die Chemie vor die Frage gestellt, die „richtigen“ Halbleitermoleküle zu erzeugen und diese zugleich in eine reguläre Packung anzuordnen. Dieses Ziel wird in jüngster Zeit vor allem dadurch angestrebt, dass man in ein Polymer alternierend ladungsreiche (Donor) und ladungsarme Moleküle (Akzeptor) einbaut (Abbildung 17).²⁴ Wir prägen also einem Makromolekül nicht nur die Eigenschaften auf, die es als Halbleiter qualifizieren, sondern wir codieren auch den Bauplan für die supramolekulare Ordnung.

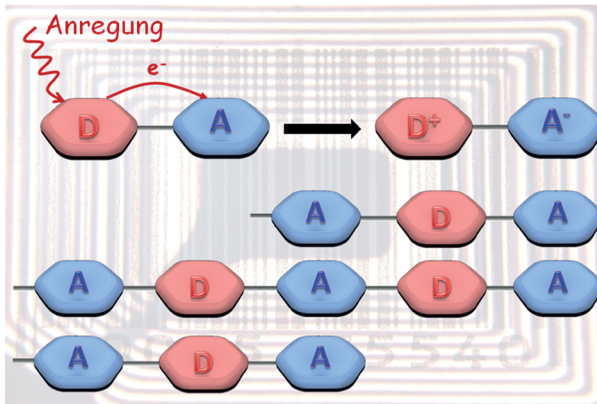


Abbildung 17: Lichtinduzierte Ladungstrennung in einem Donor-Akzeptor-Paar und die Packung von Polymeren mit alternierender Donor- und Akzeptor-Anordnung.

An dieser Stelle lohnt es sich, auf die Tatsache zurückzukommen, dass Graphenschichten durch eine ausgesprochen hohe Ladungsbeweglichkeit ausgezeichnet und deshalb sehr gute Halbleiter-Kandidaten für FETs sind. Nur haben Graphene als weitere charakteristische Eigenschaft eine verschwindende Energielücke zwischen besetzten und unbesetzten Energieniveaus. Wir müssen auf diese Besonderheit nicht näher eingehen, sie führt aber dazu, dass ein auf Graphen basierender Schalter nie „aus“ wäre, also immer ein Strom flösse, und das kann technologisch betrachtet nicht unser Ziel sein. Auch an dieser Stelle wiederum bewährt sich die Struktur-Eigenschafts-Korrelation, die uns erlaubt, die elektronischen Charakteristika präzise einzustellen. Die Theorie sagt nämlich voraus, dass man statt der zweidimensionalen Schicht von Graphen sogenannte Graphennanostreifen mit einer geometrischen Begrenzung erzeugen müsse, Graphenstrukturen also, die

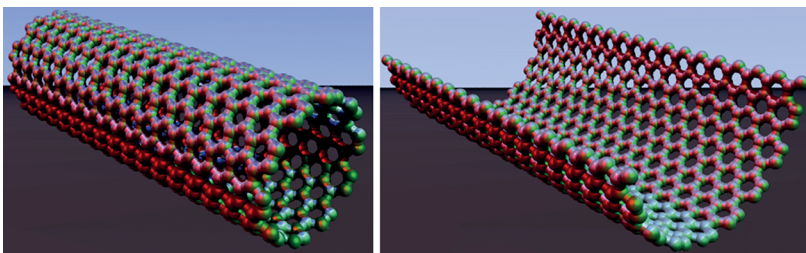


Abbildung 18: Graphennanostreifen aus Kohlenstoffnanoröhrchen der Länge nach aufgetrennt.²⁵

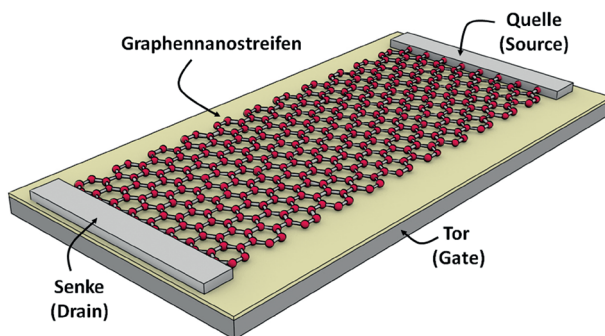


Abbildung 19: Graphennanostreifen: Zweidimensionale Halbleiter für organischen Feldeffekttransistor.¹

ein hohes Längen-Breiten-Verhältnis haben. In der Tat haben angesichts dieser Voraussage viele Materialwissenschaftler versucht, solche Graphennanostreifen zu erzeugen, und meistens wurden dazu drastische Bedingungen verwendet wie etwa das Aufschneiden von Kohlenstoffnanoröhren (Abbildung 18) durch starke Oxidationsmittel oder durch energiereiche Strahlung. Man braucht nicht viel Phantasie dazu, um zu erkennen, dass auf diese Weise viele Strukturdefekte zustandekommen.

Es ist allein unser synthetisches Verfahren der Planarisierung dreidimensionaler benzolreicher Vorläuferverbindungen, das es erlaubt, strukturperfekte Graphennanostreifen zu erzeugen. Weil aber diese Graphennanostreifen zu Filmen verarbeitet werden müssen, ist es ebenso wichtig, jene in organischen Lösungsmitteln löslich zu machen, und genau das konnten wir erreichen.²⁶ Deshalb wird es nun möglich, Streifenmoleküle bis zu 600 nm lang zwischen Elektroden anzuordnen und Strom-Spannungs-Kennlinien, die Grundlage für einen FET, aufzunehmen (Abbildung 19).

Die Anforderungen an Strukturperfektion bei derart großen Molekülen führen aber auch die verfeinerten Synthesemethoden an ihre Grenzen. Wir haben uns deshalb als Alternative zu den in Lösung durchzuführenden Synthesen noch eine Methode ausgedacht, bei der wir auf eine Zusammenarbeit mit Oberflächenphysikern wie Roman Fasel (EMPA Dübendorf, Schweiz) angewiesen sind.²⁷ Da wir Makromoleküle ohnehin auf Oberflächen benötigen, lag die Idee nahe, diese Synthesen gleich auf der Oberfläche durchzuführen. Dazu wurden kleine Moleküle im Ultrahochvakuum auf eine Metalloberfläche aufgedampft, an den geeigneten Kohlenstoffzentren durch thermische Anregung aktiviert, sie wanderten aufeinander zu und bildeten die gewünschten Graphennanostreifen. Das Faszinierende daran ist, dass man den Prozess der Polymerentstehung mit physikalischen Methoden wie der Rastertunnelmikroskopie verfolgen und sogar die gewünschte

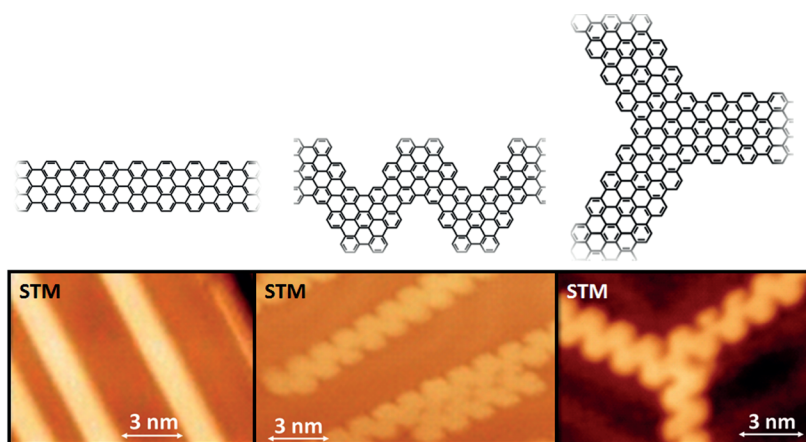


Abbildung 20: Graphennanostreifen unterschiedlicher Topologien, durch Rastertunnelmikroskopie sichtbar gemacht.²⁸

Strukturperfektion im realen Raum nachweisen kann. Die Immobilisierung der Vorläufermoleküle auf Substratoberflächen und die Steuerung ihrer Polymerisation werden völlig neue Möglichkeiten der Synthese von Kunststoffen, dünnen Schichten und Leiterbahnen ermöglichen. Auch hier wiederum bewährt sich also die Arbeitsweise der Chemie: durch die Wahl des kleinen Bausteins steuern wir die Form der Streifen und damit die elektronischen Charakteristika (Abbildung 20).

Zusätzlich können wir Heteroatome wie Stickstoff oder Bor einbauen, so dass diesmal eine Dotierung und damit die Kontrolle der elektronischen Eigenschaften mit extremer Präzision möglich werden.²⁹ Die Zukunft wird weisen, ob Graphennanostreifen, nicht zuletzt bei der Miniaturisierung elektronischer Bauelemente, das Potential haben, Silicium als Halbleiter teilweise abzulösen. Aber weit vor solchen Anwendungen mit hohem Verfeinerungsgrad bieten kohlenstoffreiche Polymere mit eindimensionaler, zweidimensionaler oder dreidimensionaler Struktur enorme Möglichkeiten für Anwendungen, von der leitfähigen Tinte bis zum Ladungsspeicher, vom Katalysator bis hin zum Photodetektor im künstlichen Sehen.

7. Chemie in der Mitte

Wir haben somit den Bogen geschlagen von der Plastiktüte zum Sensor, vom Nanotransporter für Medikamente bis hin zum elektronischen Halbleiter. Allen Anwendungen zugrunde liegt die enorme Fähigkeit der Chemie, durch präzise Kontrolle der molekularen und supramolekularen Struktur die gewünschten Ei-

enschaften gezielt herzustellen. Es steht außer Frage, dass die Chemie etwa in der Tumorthherapie oder in der Fabrikation von elektronischen Bauelementen mit den Nachbargebieten wie Biologie, Medizin und Physik in enger Wechselwirkung stehen muss. Aber ebenso klar ist, dass die Chemie viel mehr ist als Servicedisziplin, denn die wissenschaftlichen Fortschritte hängen untrennbar mit den verwendeten Materialien und deshalb der Wissenschaft von den Stoffen zusammen.

Wenn ich am Anfang meinen Lehrern gedankt habe, so darf zum Schluss der Dank an meine Mitarbeiter und Schüler nicht fehlen. Sie haben mich Vieles gelehrt. Nicht immer haben sie gemacht, was sie sollten, aber das war gut so.

Referenzen

1. This work by JAMES HEDBERG is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported License.
2. a) A. STABEL, P. HERWIG, K. MÜLLEN, J. RABE, Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 1609; b) M. D. WATSON, A. FECHTENKÖTTER, K. MÜLLEN, Chem. Rev. 2001, 101, 1267.
3. E. CLAR, "Polycyclic Hydrocarbons" 1964 London, New York, Academic Press.
4. Patent DBP 973626, 1953 „Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyäthylenen“, Erfinder: K. ZIEGLER, H. BREIL, E. HOLZKAMP, H. MARTIN
5. M. KLAPPER, D. JOE, S. NIETZEL, J.W. KRUMPFER, K. MÜLLEN, Chem. Mater. 2014, 26, 802.
6. R. DORRESTEIJN, S. NIETZEL, D. JOE, Y. GERKMANN, G. FINK, M. KLAPPER, K. MÜLLEN, J. Polym. Sci. 2014, 52, 450.
7. <http://www.plasticoceans.net/the-facts/energy-consumption/>
8. a) S.H. STELZIG, C. MENNEKING, M.S. HOFFMANN, K. EISELE, S. BARCIKOWSKI, M. KLAPPER, K. MÜLLEN, Eur. Polym. J. 2011, 47, 662; b) J.W. KRUMPFER, T. SCHUSTER, M. KLAPPER, K. MÜLLEN, Nano Today 2013, 8, 417.
9. eigene Aufnahme L. GHERGHEL.
10. C.G. CLARK, R.J. WENZEL, E.V. ANDREITCHENKO, W. STEFFEN, R. ZENOBI, K. MÜLLEN, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 3292.
11. a) D. LUBCZYK, C. SIERING, J. LORGEN, Z.B. SHIFRINA, K. MÜLLEN, S.R. WALDVOGEL, Sens. Actuators B 2010, 143, 561; b) D. LUBCZYK, M. GRILL, M. BAUMGARTEN, S.R. WALDVOGEL, K. MÜLLEN, ChemPlusChem 2012, 77, 102; c) M. BRUTSCHY, D. LUBCZYK, K. MÜLLEN, S.R. WALDVOGEL, Anal. Chem. 2013, 85, 10526.
12. a) I. OESTERLING, K. MÜLLEN, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 4595; b) T. WEIL, T. VOSCH, J. HOFKENS, K. PENEVA, K. MÜLLEN, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 9068.

13. a) J.A. HUTCHISON, H. UJI-I, A. DERES, T. VOSCH, S. ROCHA, S. MÜLLER, A.A. BASTIAN, J. ENDERLEIN, H. NOUROUZI, C. LI, A. HERRMANN, K. MÜLLEN, F. DE SCHRYVER, J. HOFKENS, *Nature Nanotech.* 2014, 9, 131; b) S. STÖTTINGER, G. HINZE, G. DIEZEMANN, I. OESTERLING, K. MÜLLEN, T. BASCHÉ, *Nature Nanotech.* 2014, 9, 182.
14. a) R. STANGENBERG, I. SAEED, S. LING KUAN, M. BAUMGARTEN, T. WEIL, M. KLAPPER, K. MÜLLEN, *Macromolec. Rapid Commun.* 2014, 35, 152; b) R. STANGENBERG, Y. WU, J. HEDRICH, D. KURZBACH, D. WEHNER, G. WEIDINGER, S.L. KUAN, M.I.JANSEN, F. JELEZKO, H.J. LUHMANN, D. HINDERBERGER, T. WEIL, K. MÜLLEN, *Adv. Healthcare Mater.* 2014, DOI: 10.1002/adhm.201400291.
15. a) K. EISELE, R. GROPEANU, A. MUSANTE, G. GLASSER, C. LI, K. MÜLLEN, T. WEIL, *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 1501; b) S.L. KUAN, B. STÖCKLE, J. REICHENWALLNER, D.Y.W. NG, Y. WU, M. DOROSHENKO, K. KOYNOV, D. HINDERBERGER, K. MÜLLEN, T. WEIL, *Biomacromolecules*, 2013, 14, 367.
16. L. CHEN, Y. HERNANDEZ, X.L. FENG, K. MÜLLEN, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 7640
17. a) K. MÜLLEN, *Adv. Polym. Sci.* 2013, 262, 61; b) Y.-Z. TAN, B. YANG, K. PARVEZ, A. NARITA, S. OSELLA, D. BELJONNE, X.L. FENG, K. MÜLLEN, *Nature Commun.* 2013, doi:10.1038/ncomms3646.
18. C.D. SIMPSON, J.D. BRAND, A.J. BERRESHEIM, L. PRZYBILLA, H.J. RÄDER, K. MÜLLEN, *Chem. Eur. J.* 2002, 6, 1424.
19. R.L. LIU, D.Q. WU, X.L. FENG, K. MÜLLEN, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 2565.
20. Z.-S. WU, K. PARVEZ, X.L. FENG, K. MÜLLEN, *Nature Commun.* 2013, DOI: 10.1038/ncomms3487.
21. S.B. YANG, X.L. FENG, S. IVANOVICI, K. MÜLLEN, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 8408.
22. L. SCHMIDT-MENDE, A. FECHTENKÖTTER, K. MÜLLEN, E. MOONS, R.H. FRIEND, J.D. MACKENZIE, *Science* 2001, 293, 1119.
23. a) T. QIN, J. DING, L. WANG, M. BAUMGARTEN, G. ZHOU, K. MÜLLEN, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 14329; b) R. TRATTNIG, L. PEVZNER, M. JÄGER, R. SCHLESINGER, M.V. NARDI, G. LIGORIO, C. CHRISTODOULOU, N. KOCH, M. BAUMGARTEN, K. MÜLLEN, E.J.W. LIST, *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 4897.
24. a) S.H. WANG, M. KAPPL, I. LIEBEWIRTH, M. MÜLLER, K. KIRCHHOFF, W. PISULA, K. MÜLLEN, *Adv. Mater.* 2012, 24, 417; b) D. NIEDZIALEK, V. LEMAU, D. DUDENKO, J. SHU, M.R. HANSEN, J.W. ANDREASEN, W. PISULA, K. MÜLLEN, J. CORNIL, D. BELJONNE, *Adv. Mater.* 2013, 25, 1939; c) Z.B. Henson, K. Müllen, G.C. Bazan, *Nature Chem.* 2012, 4, 699.
25. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube, Picture by Arnero – Own work.
26. a) A. NARITA, X.L. FENG, Y. HERNANDEZ, S.A. JENSEN, M. BONN, H. YANG, I.A. VERZHBITSKIY, C. CASIRAGHI, M.R. HANSEN, A.H.R. KOCH, G. FYTAS, O. IVASENKO, B. LI,

- K.S. MALI, T. BALANDINA, S. MAHESH, S. DE FEYTER, K. MÜLLEN, *Nature Chem.* 2014, 6, 126; b) „Chips vom Blatt“ CHRISTIAN J. MEIER, *Max Planck Forschung. Das Wissenschaftsmagazin der Max-Planck Gesellschaft*, 2013, 4, 34; c) „Graphen aus dem Chemielabor“ KLAUS MÜLLEN, *Spektrum der Wissenschaft*, August 2012, 8, 2.
27. a) J. CAI, P. RUFFIEUX, R. JAAFAR, M. BIERI, T. BRAUN, S. BLANKENBURG, M. MUOTH, A.P. SEITSONEN, M. SALEH, X.L. FENG, K. MÜLLEN, R. FASEL, *Nature* 2010, 466, 470; b) M. TREIER, C.A. PIGNEDOLI, T. LAINO, R. RIEGER, K. MÜLLEN, D. PASSERONE, R. FASEL, *Nature Chem.* 2011, 3, 61.
 28. STM picture reproduced from reference 27a with permission from the Nature publishing group and Macmillan publishers
 29. J. CAI, C.A. PIGNEDOLI, L. TALIRZ, P. RUFFIEUX, H. SÖDE, L. LIANG, V. MEUNIER, R. BERGER, R. LI, X.L. FENG, K. MÜLLEN, R. FASEL, *Nature Nanotech.* 2014, 9, 896.